

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
4. August 2005 (04.08.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2005/071034 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09J 175/04,
163/00, C08G 18/10

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/050262

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. Januar 2005 (21.01.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
04001406.0 23. Januar 2004 (23.01.2004) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): SIKA TECHNOLOGY AG [CH/CH]; Zugerstrasse
50, CH-6340 Baar (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): TOBLER, David
[CH/CH]; Obere Briggerstrasse 37, CH-8406 Winterthur
(CH).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AB, AG, AL,

AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: THIXOTROPIC REACTIVE COMPOSITION

(54) Bezeichnung: THIXOTROPE REAKTIVE ZUSAMMENSETZUNG

(57) Abstract: The invention relates to reactive compositions containing at least one compound A that comprises at least two re-
active groups selected among the group encompassing isocyanate, epoxide, alkoxysilane, and the mixtures thereof, and at least one
polymeric thixotropic agent B which is produced by homopolymerizing a (meth)acrylate B1 or copolymerizing a (meth)acrylate B1
with at least one additional (meth)acrylate, the (meth)acrylate mixture having a mean (meth)acrylate functionality of 2.5 to 4.5. Said
(meth)acrylate B1 is provided with three or four (meth)acrylate groups. The invention further relates to the use of compound B as a
thixotropic agent.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft reaktive Zusammensetzungen, welche mindestens eine Verbindung A
mit mindestens zwei reaktiven Gruppen, welche ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend Isocyanat, Epoxid, Alkoxysilan und
deren Mischungen sowie mindestens ein polymeres Thixotropiermittel B, welches hergestellt wird durch eine Homopolymerisation
eines (Meth)acrylates B1 oder durch eine Copolymerisation eines (Meth)acrylates B1 mit mindestens einem weiteren (Meth)acrylat,
wobei die (Meth)acrylat-Mischung eine mittlere (Meth)acrylatfunktionalität f von 2.5 bis 4.5 besitzt. Das (Meth)acrylat B1 weist
hierbei drei oder mehr (Meth)acrylatgruppen auf. Weiterhin offenbart die Erfindung die Verwendung der Verbindung B als Thixo-
tropiermittel.

WO 2005/071034 A1

5

THIXOTROPE REAKTIVE ZUSAMMENSETZUNG

Technisches Gebiet

Die vorliegende Erfindung betrifft das Gebiet der Thixotropierung von
10 reaktiven Zusammensetzungen insbesondere von Kleb- und -Dichtstoffen.

Stand der Technik

Für die Applikation eines Kleb- oder Dichtstoffes ist die Thixotropie ein wichtiges Merkmal. Kleb- und Dichtstoffe werden üblicherweise in Kartuschen
15 Hobbocks oder Fässern gelagert. Bei der Applikation werden sie durch Pumpen, oder durch Auspressen mittels Kartuschenpistole oder Folgeplatten aus diesem Lagergefäß entnommen und werden typischerweise mittels einer Düse, gegebenenfalls durch einen Statikmischer, auf das zu verklebende oder abzudichtende Substrat appliziert. Um möglichst einer gute Förderung und
20 kleinen Kraftaufwand zu ermöglichen ist es vorteilhaft, wenn der Kleb- oder Dichtstoff eine möglichst geringe Viskosität aufweist. Andererseits sollte der applizierte Kleb- oder Dichtstoff nach der Applikation in der applizierten Gestalt verbleiben und nicht wegfließen. Dies ist insbesondere bei dicken Schichten oder bei Vertikal- oder Über-Kopf-Applikationen von enormer Wichtigkeit. Um
25 eine möglichst hohe Gestaltbeibehaltung zu ermöglichen ist eine möglichst hohe Viskosität von Vorteil.

Diese Anforderung von Förderung und Gestaltbewahrung sind völlig gegenläufig. Dem Fachmann ist jedoch das Phänomen der Thixotropie bekannt. Bei diesem Effekt wird ein Material, sobald es bewegt wird dünner
30 und erstarrt wieder nachdem die Bewegung wieder aufhört. Dieser Effekt wird deshalb vom Grossteil der kommerziellen Kleb- und Dichtstoffe genutzt. Es wird hierbei üblicherweise dem Klebstoff, beziehungsweise dem mittelvviskosen

Bindemittel, ein Zusatz beigegeben. Solche Thixotropiermittel sind beispielsweise anorganische Substanzen wie beispielsweise Bentonite oder pyrogene Kieselsäuren oder organische Substanzen wie Ricinusöl-Derivate, spezielle Polyamide oder Polyharnstoffe.

- 5 So beschreibt beispielsweise DE 23 60 019 ein Polyhamstoff-Thixotropiermittel, welches aus der Umsetzung von primären und/oder sekundären Polyaminen, monofunktionellen Alkoholen und/oder Aminen mit Diisocyanatverbindungen resultiert.

- Ein Thixotropiermittel für Polyurethanzusammensetzungen auf Basis
10 eines Harnstoffderivates in einem nicht-diffundierenden Trägermaterial ist beispielsweise in EP 1 152 019 A1 beschrieben.

- (Meth)acrylate mit einer Funktionalität von grösser als zwei werden hauptsächlich für schnellvernetzende und äusserst resistente Lacke, verwendet. US 3,663,467 beschreibt ein poröses Polymer basierend auf
15 Trimethylolpropantrimethacrylat, welches zur Absorption von Phenol aus Hexan verwendet wird. EP 0 732 348 A1 beschreibt eine feuchtigkeitshärtende Polymerzusammensetzung mit feinen Partikeln eines Copolymer eines Mono(meth)acrylates mit einem Monomer mit zwei oder mehr (Meth)acryloyloxy Gruppen, wobei der Anteil des letzten nicht mehr als 10
20 Mol-% des Copolymers beträgt und zu einer erhöhten Dehnung und Schlagzähigkeit führen soll.

Darstellung der Erfindung

- Es war die Aufgabe, eine neue Thixotropierung von reaktiven
25 Zusammensetzungen zu finden. Überraschenderweise wurde gefunden, dass dies durch eine thixotrope Zusammensetzung gemäss Anspruch erreicht werden kann. Insbesondere zeigte sich, dass die Verbindung B als Thixotropiermittel für einen breiten Einsatz in reaktiven Zusammensetzungen geeignet ist.

Wege zur Ausführung der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine thixotrope Zusammensetzung, welche mindestens eine Verbindung A mit mindestens zwei reaktiven Gruppen, welche ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend Isocyanat, Epoxid, Alkoxysilan und deren Mischungen, sowie mindestens ein polymeres Thixotropiermittel B, umfasst, welches durch eine Homopolymerisation eines (Meth)acrylates B1 oder durch eine Copolymerisation eines (Meth)acrylates B1 mit mindestens einem weiteren (Meth)acrylat hergestellt wird. Die (Meth)acrylat-Mischung besitzt hierbei eine mittlere (Meth)acrylatfunktionalität \bar{f} von 2.5 bis 4.5.

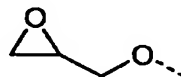
Unter „(Meth)acrylat“ wird im gesamten vorliegenden Dokument ein Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure verstanden und umfasst deshalb sowohl Methacrylate als auch Acrylate.

Unter „Alkoxysilan“ wird im gesamten vorliegenden Dokument eine Organosilizium-Verbindung verstanden, bei welchem mindestens ein organischer Rest über eine C-Si-Bindung an das Siliziumatom und die mindestens einen weiteren organischen Rest besitzt, welcher über eine O-Si-Bindung an das Siliziumatom Rest gebunden ist.

Unter „Epoxy“ wird im gesamten vorliegenden Dokument die eine Oxirangruppe, Formel (I), verstanden von welcher die Glycidylgruppe, Formel (II), die bevorzugte Variante darstellt.



(I)



(II)

Unter „Poly“ in „Polyol“, „Polyamin“, „Polymercaptan“ und „Polyisocyanat“ werden im vorliegenden Dokument Moleküle verstanden, die formal zwei oder mehr der jeweiligen funktionellen Gruppen enthalten.

Der Begriff „Polyurethan“ umfasst im vorliegenden Dokument sämtliche Polymere, welche nach dem Diisocyanat-Polyadditions-Verfahren hergestellt werden. Dies schließt auch solche Polymere ein, die nahezu oder gänzlich frei sind von Urethangruppen, wie Polyether-Polyurethane, Polyester-Polyuretha-

ne, Polyether-Polyhamstoffe, Polyhamstoffe, Polyester-Polyhamstoffe, Polyisocyanurate, Polycarbodiimide, usw.

Unter „(Meth)acrylat-Funktionalität“, werden die Anzahl (Meth)acrylatgruppen pro Molekül verstanden und dementsprechend wird von „monofunktionellen“, „difunktionellen“, „trifunktionellen“, „tetrafunktionellen“ und „penta-

5 funktionellen“ (Meth)acrylaten gesprochen.

Die „mittlere (Meth)acrylatfunktionalität \bar{f} “ wird nach der folgenden Formel berechnet wird:

10

$$\bar{f} = \frac{\sum_i n_i f_i}{\sum_i n_i}$$

In dieser Formel steht n_i für die Anzahl Mol des jeweiligen (Meth)acrylates in der (Meth)acrylatmischung und f_i für dessen (Meth)acrylat-Funktionalität. Zur Verhinderung von Unklarheiten wird noch erwähnt, dass für die Bestimmung von \bar{f} lediglich Substanzen berücksichtigt werden, die

15 zumindest eine (Meth)acrylat-Funktion aufweisen, d.h. jegliche andere Substanzen, die in dieser Mischung während der Copolymerisation vorhanden sein können, wie beispielsweise Lösungsmittel, Weichmacher, Verbindung A oder die Edukte von A, werden hierbei nicht berücksichtigt.

20 Die erfindungsgemäße Zusammensetzung umfasst mindestens eine Verbindung A. Diese Verbindung A besitzt mindestens zwei reaktive Gruppen. Diese reaktiven Gruppen sind Isocyanat-, Epoxid- oder Alkoxysilangruppen. Die Verbindung A kann auch Mischungen dieser Gruppen aufweisen. Beispielsweise kann also die Verbindung A gleichzeitig Alkoxysilan- und Iso-

25 cyanatgruppen oder gleichzeitig Alkoxysilan- und Epoxygruppen oder Epoxy- und Isocyanatgruppen aufweisen. Es ist sogar möglich, dass die Verbindung A gleichzeitig Alkoxysilan-, Epoxy - und Isocyanatgruppen aufweist. Es ist allerdings bevorzugt, dass die Verbindung mindestens zwei gleiche Gruppen aufweist.

Die Verbindung **A** ist insbesondere ein Polymer oder Oligomer.

In einer Ausführungsform ist die Verbindung **A** eine Verbindung **A3**, welche ein mindestens zwei Isocyanatgruppen aufweisendes Polyurethanprepolymer ist. Dieses Polyurethanprepolymer ist herstellbar aus mindestens
5 einem Polyol und mindestens einem Polyisocyanat.

Diese Umsetzung kann dadurch erfolgen, dass das Polyol und das Polyisocyanat mit üblichen Verfahren, beispielsweise bei Temperaturen von 50 °C bis 100 °C, gegebenenfalls unter Mitverwendung geeigneter Katalysatoren, zur Reaktion gebracht werden, wobei das Polyisocyanat so dosiert ist, dass dessen Isocyanatgruppen im Verhältnis zu den Hydroxylgruppen des Polyols im stöchiometrischen Überschuss vorhanden sind. Der Überschuss an Polyisocyanat wird so gewählt, dass im resultierenden Polyurethanprepolymer **A3** nach der Umsetzung aller Hydroxylgruppen des Polyols ein Gehalt an
15 freien Isocyanatgruppen von 0.1 bis 15 Gewichts-%, bevorzugt 0.5 bis 5 Gewichts-%, bezogen auf das gesamte Polyurethanprepolymer **A3**, verbleibt. Gegebenenfalls kann das Polyurethanprepolymer **A3** unter Mitverwendung von Weichmachern hergestellt werden, wobei die verwendeten Weichmacher keine gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppen enthalten.

20

Als Polyole für die Herstellung des Polyurethanprepolymers **A3** können beispielsweise die folgenden handelsüblichen Polyole oder beliebige Mischungen davon eingesetzt werden:

25 -Polyoxyalkylenpolyole, auch Polyetherpolyole genannt, welche Polymerisationsprodukte von Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2- oder 2,3-Butylenoxid, Tetrahydrofuran oder Mischungen davon sind, eventuell polymerisiert mit Hilfe eines Startermoleküls mit zwei oder mehreren aktiven Wasserstoffatomen wie beispielsweise Wasser, Ammoniak oder Verbindungen
30 mit mehreren OH- oder NH-Gruppen wie beispielsweise 1,2-Ethandiol, 1,2- und 1,3-Propandiol, Neopentylglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, die Isomeren Dipropylenglykole und Tripropylenglykole, die Isomeren Butandiole,

Pentandiole, Hexandiole, Heptandiole, Octandiole, Nonandiole, Decandiole, Undecandiole, 1,3- und 1,4-Cyclohexandimethanol, Bisphenol A, hydriertes Bisphenol A, 1,1,1-Trimethylolethan, 1,1,1-Trimethylolpropan, Glycerin, Anilin sowie Mischungen der vorgenannten Verbindungen. Eingesetzt werden
5 können sowohl Polyoxyalkylenpolyole, die einen niedrigen Ungesättigtheitsgrad aufweisen (gemessen nach ASTM D-2849-69 und angegeben in Milliequivalent Ungesättigtheit pro Gramm Polyol (mEq/g)), hergestellt beispielsweise mit Hilfe von sogenannten Double Metal Cyanide Complex Katalysatoren (DMC-Katalysatoren), als auch Polyoxyalkylenpolyole mit einem höheren
10 Ungesättigtheitsgrad, hergestellt beispielsweise mit Hilfe von anionischen Katalysatoren wie NaOH, KOH oder Alkalialkoholaten.

Besonders geeignet sind Polyoxyalkylendiole oder Polyoxyalkylentriole, insbesondere Polyoxypropylendiole oder Polyoxypropylentriole.

Speziell geeignet sind Polyoxyalkylendiole oder Polyoxyalkylentriole
15 mit einem Ungesättigtheitsgrad tiefer als 0.02 mEq/g und mit einem Molekulargewicht im Bereich von 1'000 bis 30'000 g/mol, sowie Polyoxypropylendiole und -triolen mit einem Molekulargewicht von 400 bis 8'000 g/mol. Unter „Molekulargewicht“ oder „Molgewicht“ versteht man im vorliegenden Dokument stets das Molekulargewichtsmittel M_n .

20 Ebenfalls besonders geeignet sind sogenannte „EO-endcapped“ (ethylene oxide-endcapped) Polyoxypropylendiole oder -triolen. Letztere sind spezielle Polyoxypropylenpolyoxyethylenpolyole, die beispielsweise dadurch erhalten werden, dass reine Polyoxypropylenpolyole nach Abschluss der Polypropoxylierung mit Ethylenoxid alkoxyliert werden und dadurch primäre Hydroxylgruppen aufweisen.
25

-Hydroxyfunktionelle Polybutadiene.

-Polyesterpolyole, hergestellt beispielsweise aus zwei- bis dreiwertigen Alkoholen wie beispielsweise 1,2-Ethandiol, Diethylenglykol, 1,2-Propandiol, Dipropylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, Glycerin, 1,1,1-Trimethylolpropan oder Mischungen der vorgenannten
30 Alkohole mit organischen Dicarbonsäuren oder deren Anhydride oder Ester wie beispielsweise Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Sebacin-

säure, Dodecandicarbonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure und Hexahydrophthalsäure oder Mischungen der vorgenannten Säuren, sowie Polyesterpolyole aus Lactonen wie beispielsweise ϵ -Caprolacton.

- 5 -Polycarbonatpolyole, wie sie durch Umsetzung beispielsweise der oben genannten – zum Aufbau der Polyesterpolyole eingesetzten – Alkohole mit Dialkylcarbonaten, Diarylcarbonaten oder Phosgen zugänglich sind,

 -Polyacrylat- und Polymethacrylatpolyole.

- Diese genannten Polyole weisen ein mittleres Molekulargewicht von
10 250 bis 30'000 g/mol und eine mittlere OH-Funktionalität im Bereich von 1.6 bis 3 auf.

- Zusätzlich zu diesen genannten Polyolen können niedrigmolekulare zwei- oder mehrwertige Alkohole wie beispielsweise 1,2-Ethandiol, 1,2- und 1,3-Propandiol, Neopentylglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, die iso-
15 meren Dipropylenglykole und Tripropylenglykole, die isomeren Butandiole, Pentandiole, Hexandiole, Heptandiole, Octandiole, Nonandiole, Decandiole, Undecandiole, 1,3- und 1,4-Cyclohexandimethanol, hydriertes Bisphenol A, dimere Fettalkohole, 1,1,1-Trimethylolethan, 1,1,1-Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Zuckeralkohole und andere höherwertige Alkohole, niedrigmole-
20 kulare Alkoxylierungsprodukte der vorgenannten zwei- und mehrwertigen Alkohole sowie Mischungen der vorgenannten Alkohole bei der Herstellung des Polyurethanprepolymers **A3** mitverwendet werden.

- Für die Herstellung des Polyurethanprepolymers **A3** werden handels-
25 übliche Polyisocyanate verwendet. Als Beispiele seien die folgenden, in der Polyurethanchemie bestens bekannten Polyisocyanate erwähnt:

- 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI) und beliebige Gemische dieser Isomeren, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), die stellungsisomeren Diphenylmethandiisocyanate, 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,3,5,6-Tetra-
30 methyl-1,4-diisocyanatobenzol, 1,6-Hexamethylendiisocyanat (HDI), 2-Methylpentamethylen-1,5-diisocyanat, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexamethylen-diisocyanat (TMDI), 1,12-Dodecamethylendiisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -

1,4-diisocyanat und beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (=Isophorondiisocyanat oder IPDI), Perhydro-2,4'- und -4,4'-diphenylmethandiisocyanat (HMDI), 1,4-Diisocyanato-2,2,6-trimethylcyclohexan (TMCDI), m- und p-Xylylendiisocyanat (XDI), 1,3- und 1,4-Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI), 1,3- und 1,4-Bis-(isocyanatomethyl)-cyclohexan, sowie Oligomere und Polymere der vorgenannten Isocyanate, sowie beliebige Mischungen der vorgenannten Isocyanate. Besonders bevorzugt sind Diisocyanate, insbesondere MDI, TDI, HDI und IPDI.

10 In einer weiteren Ausführungsform ist die Verbindung A eine Verbindung A1, welche ein Diglycidylether von Bisphenol-A, Bisphenol-F, Bisphenol-A/F, eine Mischung oder eine Oligomer davon ist. Die Bezeichnung ,A/F' verweist hierbei auf eine Mischung von Aceton mit Formaldehyd, welche als Edukt bei dessen Herstellung verwendet wird. Bei den Diglycidylethern
15 handelt es sich vorzugsweise um ein Flüssigharz. Durch die Herstellungsverfahren dieser Harze bedingt, ist klar, dass in den Flüssigharzen auch höher molekulare Bestandteile enthalten sind. Solche Flüssigharze sind beispielsweise als Araldite® GY 250, Araldite® PY 304, Araldite® GY 282 (früher Vantico, jetzt Huntsman) oder D.E.R.® 331 (Dow) erhältlich.

20 Weiterhin können weitere Glycidylether in der Zusammensetzung vorhanden sein, die dem Fachmann als Harze oder Reaktivverdünner bekannt sind. Als Reaktivverdünner sind insbesondere Glycidylether von Alkyl-, Alkylenresten und Phenolen, wie beispielsweise Hexandiol diglycidylether, Polypropylenglykoldiglycidylether, Trimethylolpropan triglycidylether, Phenylglycidylether oder Kresolglycidylether, geeignet.
25

In einer weiteren Ausführungsform ist die Verbindung A eine Verbindung A2, welche ein Polymer mit mindestens zwei Alkoxysilangruppen darstellt. Einerseits stellt die Verbindung A2 eine Verbindung A2-1 und
30 andererseits eine Verbindung A2-2 dar.

Die Verbindung A2-1 ist ein Polyurethanprepolymer, welches mindestens zwei Alkoxysilangruppen aufweist. A2-2 lässt sich aus einem

Isocyanatgruppen aufweisenden Prepolymer, entsprechend der Art und Herstellung von A3, und mindestens einer Verbindung, welche mindestens eine Alkoxygruppe und deren organische Rest, eine NCO-reaktive Gruppe, insbesondere ein Mercapto-Alkoxysilan oder ein Amino-Alkoxysilan. Besonders sind sie ausgewählt aus der Gruppe umfassend 3-Aminopropyl-trimethoxysilan, 3-Aminopropyl-dimethoxymethylsilan, Aminomethyl-trimethoxysilan, Aminomethyl-dimethoxymethylsilan, 3-Amino-2-methylpropyl-trimethoxysilan, 4-Aminobutyl-trimethoxysilan, 4-Aminobutyl-dimethoxymethylsilan, 4-Amino-3-methylbutyl-trimethoxysilan, 4-Amino-3,3-dimethylbutyl-trimethoxysilan, 4-Amino-3,3-dimethylbutyl-dimethoxymethylsilan, 2-Aminoethyl-trimethoxysilan, 2-Aminoethyl-dimethoxymethylsilan, Aminomethyl-trimethoxysilan, Aminomethyl-dimethoxymethylsilan, Aminomethylmethoxydimethylsilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyl-trimethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyl-dimethoxymethylsilan, 7-Amino-4-oxaheptyldimethoxymethylsilan, 3-Mercapto-propyltrimethoxysilan, 3-Mercaptopropylmethyldimethoxysilan, 3-Mercaptopropyldimethylmethoxysilan, sowie deren Analoge mit Ethoxy- oder Isopropoxy- anstelle der Methoxygruppen. In einer Ausführungsform ist das Aminoalkoxysilan ein Addukt eines der soeben genannten Aminoalkoxysilane mit einem Maleinsäure- oder Fumarsäureester, wie es beispielsweise in US 5,364,955 beschrieben ist.

Die Verbindung A2-2 ist ein mindestens zwei Alkoxysilangruppen aufweisender Polyether und sind dem Fachmann unter dem Begriff der MS-Polymere bestens bekannt und sind beispielsweise in US 6,207,766 in Spalte 4 Zeilen 27 bis 54 und in US 3,971,751 beschrieben.

Die Verbindungen A2-2 lassen durch eine Hydrosilylierungsreaktion aus mindestens zwei C=C Doppelbindungen aufweisenden Polyether, insbesondere aus allylterminierten Polyoxyalkylenpolymeren, und einer Verbindung $\text{HSi}(\text{R}^1)_a(\text{OR}^2)_{3-a}$ herstellen. R^1 und R^2 stellen hierbei unabhängig von einander einen C_1 - C_8 -Alkylrest, insbesondere Methyl oder Ethyl, und a den Wert 0 oder 1, insbesondere den Wert 0, dar. Für die Hydrosilylierungsreaktion wird ein Katalysator eingesetzt, der üblicherweise ein Platinkatalysator. Die

Verbindungen **A2-2** weist unter anderem den Vorteil auf, dass sie ohne den Einsatz von Isocyanaten hergestellt werden können und andererseits, dass diese Verbindungen besonderes niedriger Viskosität aufweisen, so dass sich sehr gut für die Verwendung in einkomponentigen feuchtigkeitshärtenden
5 Zusammensetzungen eignen.

Für die Verbindung **A2** ist bevorzugt, wenn die Alkoxysilan-Gruppen Trimethoxy-, oder Triethoxygruppen, insbesondere Trimethoxygruppen, sind.

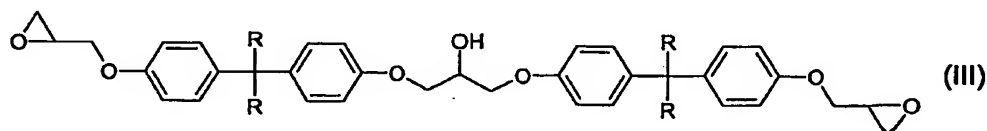
10 Die Verbindung **A** kann auch erhalten werden durch eine Reaktion eines mindestens zwei Isocyanat-Gruppen aufweisenden Polyurethanprepolymeren **A3** mit mindestens einer Verbindung **AX**. Die Verbindung **AX** weist hierbei eine NCO-reaktive Gruppe, insbesondere primäre oder sekundäre Amino-, oder SH- oder OH- Gruppe, sowie eine oder mehrere Epoxid- oder
15 Alkoxysilangruppen auf. Die hierfür geeigneten Polyurethanprepolymeren **A3** sowie deren Herstellung wurden bereits vorher in dieser Schrift beschrieben. Als Verbindung **AX** können beispielsweise Aminosilane, Mercaptosilane oder Hydroxy-Epoxide verwendet werden. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist die Verbindung **AX** ein Michael-Addukt von
20 Aminoalkylsilanen und Malein- oder Fumarsäurediestern, wie sie beispielsweise in EP 0 403 921 beschrieben sind.

Als Aminosilane sind besonders die Aminosilane geeignet, welche ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend 3-Aminopropyl-trimethoxysilan,
25 3-Aminopropyl-dimethoxymethylsilan, 3-Amino-2-methylpropyl-trimethoxysilan, 4-Aminobutyl-trimethoxysilan, 4-Aminobutyl-dimethoxymethylsilan, 4-Amino-3-methylbutyl-trimethoxysilan, 4-Amino-3,3-dimethylbutyl-trimethoxysilan, 4-Amino-3,3-dimethylbutyl-dimethoxymethylsilan, 2-Aminoethyl-trimethoxysilan, 2-Aminoethyl-dimethoxymethylsilan, Aminomethyl-trimethoxysilan, Amino-
30 methyl-dimethoxymethylsilan, Aminomethylmethoxydimethylsilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyl-trimethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyl-dimethoxymethylsilan, 7-Amino-4-oxaheptyldimethoxymethylsilan, sowie deren

Analoge mit Ethoxy- oder Isopropoxy- anstelle der Methoxygruppen. Bevorzugt sind 3-Aminopropyl-trimethoxysilan und 3-Aminopropyl-triethoxysilan.

Als Mercaptosilane sind besonders die Mercaptosilane geeignet, welche ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend 3-Mercaptopropyl-trimethoxysilan, 3-Mercaptopropylmethyldimethoxysilan, 3-Mercaptopropyldimethylmethoxysilan, sowie deren Analoge mit Ethoxy- oder Isopropoxy- anstelle der Methoxygruppen. Bevorzugt sind 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan und 3-Mercaptopropyltriethoxysilan.

Hydroxy-Epoxide lassen sich aus einer unvollständigen Umsetzung von Polyolen mit Epichlorhydrin herstellen. Sie sind auch in den üblich erhältlichen Glycidylethern von Polyolen stets als Nebenprodukte vorhanden und lassen sich durch übliche Trennoperationen isolieren. Beispiele solcher Hydroxy-Epoxide sind Trimethylolpropandiglycidylether (als Gemisch enthalten in Trimethylolpropantriglycidylether), Glycerindiglycidylether (als Gemisch enthalten in Glycerintriglycidylether), Pentaerythrittriglycidylether (als Gemisch enthalten in Pentaerythrittetraglycidylether). Vorzugsweise wird Trimethylolpropandiglycidylether, welcher zu einem relativ hohen Anteil in üblich hergestellten Trimethylolpropantriglycidylether vorkommt, verwendet. Es können aber auch andere ähnliche Hydroxy-Epoxide, insbesondere Glycidol, 3-Glycidyloxybenzylalkohol oder Hydroxymethyl-cyclohexenoxid eingesetzt werden. Weiterhin bevorzugt ist der β -Hydroxyether der Formel (III), der in handelsüblichen flüssigen Epoxidharzen, hergestellt aus Bisphenol-A ($R = CH_3$) und Epichlorhydrin, zu etwa 15 % enthalten ist, sowie die entsprechenden β -Hydroxyether, die bei der Reaktion von Bisphenol-F ($R = H$) oder des Gemisches von Bisphenol-A und Bisphenol-F mit Epichlorhydrin gebildet werden.



Die Verbindung **A** kann auch erhalten werden durch eine Reaktion eines mindestens zwei Isocyanat-reaktiven Gruppen aufweisenden Polymeren **A3-1** mit mindestens einer Verbindung **AY**. Die Verbindung **AY** weist hierbei eine NCO-Gruppe sowie eine oder mehrere Alkoxysilangruppe auf. Das
5 Polymer **A3-1** kann hierbei beispielsweise ein Polyol, ein Polymercaptan oder ein Polyamin sein. Selbstverständlich sind auch Polymere hierfür geeignet, welche gleichzeitig mehrere unterschiedliche NCO-reaktive Gruppen aufweisen. Als Polyole kommen hierbei insbesondere die für die Herstellung der Polyurethanprepolymeren **A3** bereits beschriebenen Polyole in Frage. Als
10 Polymercaptane kommen insbesondere Mercapto-terminierte Polyalkylenen und Thiokole in Frage.

Eine weitere Möglichkeit für Verbindungen **A3-1** sind Produkte aus der Umsetzung von Polyolen, Polymercaptanen, Polyolen mit Polyisocyanaten, und zwar in einem Isocyanatunterschuss. Der verwendete Unterschuss an
15 Isocyanaten ist hierbei auf die Funktionalität des Polyisocyanats, des Polyols, Polyamins oder Polymercaptans sowie deren Molekulargewicht abgestimmt, so dass keine allzu viskosen Verbindungen **A3-1** entstehen. Es ist weiterhin möglich, **A3-1** als Addukte oder Kettenverlängerungen eines Polyurethanprepolymeren **A3** mit Diaminen, Diolen oder Dimercaptanen im stöchiometrischen
20 Überschuss herzustellen.

Die Verbindung **AY** ist ein Isocyanatosilan, insbesondere ein Isocyanatosilan ausgewählt aus der Gruppe (3-Isocyanatopropyl)trimethoxysilan, (Isocyanatomethyl)methyldimethoxysilan, (Isocyanatomethyl)trimethoxysilan sowie deren Analoge mit Ethoxy- oder Isopropoxy- anstelle der
25 Methoxygruppen.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung umfasst weiterhin mindestens ein polymeres Thixotropiermittel **B**. Dieses Thixotropiermittel kann einerseits durch eine Homopolymerisationsreaktion eines (Meth)acrylates **B1**
30 gewonnen werden, welches drei oder mehr (Meth)acrylatgruppen aufweist. Das Thixotropiermittel kann andererseits durch eine Copolymerisationsreaktion eines (Meth)acrylates **B1** mit mindestens einem weiteren (Meth)acrylat

gewonnen werden, und zwar so, dass die (Meth)acrylat-Mischung eine mittlere (Meth)acrylatfunktionalität \bar{f} von 2.5 bis 4.5 besitzt.

Bevorzugt ist der Anteil des polymeren Thixotropiermittels **B** zwischen 0.1 und 10 Gew.-%, insbesondere zwischen 0.5 und 5 Gew.-%, bezogen auf
5 das Gewicht der Zusammensetzung.

Das Thixotropiermittel **B** darf hierbei keine wesentlichen Anteile von funktionellen Gruppen aufweisen, welche mit einer NCO-, Epoxid- oder Alkoxysilangruppe reagieren, da sonst die Zusammensetzung nicht lagerstabil ist. Selbstverständlich ist bevorzugt, wenn dieser Anteil gleich null oder im
10 Wesentlichen gleich null ist. (Meth)acrylate **B1** mit drei oder mehr (Meth)acrylat-Gruppen lassen sich aus einer Veresterung von Triolen und höheren Polyolen erhalten. Alle verwendeten (Meth)acrylate können niedermolekulare oder höhermolekulare Verbindungen sein. Bevorzugt werden (Meth)acrylate mit einem (Meth)acrylat-Equivalentgewicht von 85 bis 400 g/eq,
15 insbesondere 85- 150 g/eq, bevorzugt 95 - 125 g/eq, entsprechend dem Molekulargewicht dividiert durch die Anzahl (Meth)acrylat-Gruppen pro Molekül, verwendet. Bevorzugt weist das (Meth)acrylat **B1** lediglich (Meth)acrylat-Gruppen als funktionelle Gruppen auf und ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe umfassend Glycerintri(meth)acrylat, Tris(2-
20 Hydroxyethyl)isocyanuratri(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Di-trimethylolpropan-tetra(meth)acrylat, Pentaerythritoltetra(meth)acrylat, Glucosepenta(meth)acrylat, Sorbitolhexa(meth)acrylat, Dipentaerythritolhexa(meth)acrylat, sowie deren ethoxylierten oder propoxylierten Analoga.

Insbesondere eignen sich (Meth)acrylate mit drei, vier oder fünf
25 (Meth)acrylat-Gruppen pro Molekül. Als besonders bevorzugt sind trifunktionelle (Meth)acrylate.

Falls das (Meth)acrylat **B1** mit einem weiteren Monomer (Meth)acrylat copolymerisiert wird, weist die (Meth)acrylat-Mischung bevorzugt eine mittlere (Meth)acrylatfunktionalität \bar{f} von 2.5 bis 3.5, insbesondere bevorzugt
30 zwischen 2.8 und 3.2, auf.

Besonders bevorzugt werden mono- oder difunktionelle (Meth)acrylate, welche mit tetra-, penta- oder hexafunktionellen (Meth)acrylate copolymerisiert werden können.

Als monofunktionellen (Meth)acrylate eignen sich vor allem die
5 Monomere ausgewählt aus der Gruppe umfassend Methyl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Tetrahydrofurfuryl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat und Isobutyl(meth)acrylat.

Als difunktionellen (Meth)acrylate eignen sich vor allem die
10 (Meth)acrylate ausgewählt aus der Gruppe umfassend C₂-C₈-Alkylendi(meth)acrylate, insbesondere Hexandi(meth)acrylat, Ethylenglycol(meth)acrylat, Diethylenglycol(meth)acrylat, Triethylenglycol(meth)acrylat, Tetraethylenglycol(meth)acrylat, sowie Epoxy-Di(meth)acrylate.

Unter Epoxy-Di(meth)acrylate werden hierbei sowohl die
15 Umsetzungsprodukte von Bisphenol-A-Diglycidlyethern mit (Meth)acrylsäure, als auch Ester von Bisphenol-A oder alkoxylierten Bisphenol-A mit (Meth)acrylsäure, verstanden, insbesondere mit einem Molekulargewicht zwischen 450 und 1000 g/mol.

Es werden vor allem diejenigen (Meth)acrylate bevorzugt, welche über
20 keinen oder nur geringen Eigengeruch verfügen. Dies ist besonders für Innenanwendungen wichtig, wo ein solcher Eigengeruch störend ist.

Die Polymerisation der (Meth)acrylate erfolgt durch Radikale. Diese Radikale können auf die dem Fachmann bekannten Weise, insbesondere
25 durch Licht oder Wärme aus einem Radikalspender erzeugt werden. Bevorzugterweise werden die Radikale aus organischen Peroxiden erzeugt. Vorteilhaft werden organische Peroxide verwendet, welche eine Zersetzungstemperatur T_{1/2} (1h) zwischen 100°C und 50°C, insbesondere zwischen 70 und 95°C aufweisen. Die angegebene Zersetzungstemperatur ist dem Fachmann
30 unter dem englischen Fachterm „1 h Half-Life Temperature“ bekannt. Als besonders bevorzugt erwiesen haben sich organische Peroxide, welche ein Peroxid einer Fettsäure sind, insbesondere Dilauroylperoxid.

Aufgrund des bei der Polymerisation eingesetzten Radikalspenders enthält die erfindungsgemässe Zusammensetzung typischerweise zumindest Spuren des für die radikalische Polymerisation der (Meth)acrylate verwendeten organischen Radikalspenders, oder dessen Reaktionsfolgeprodukte.

5

Die Zusammensetzung kann einkomponentig oder zweikomponentig sein. Im Falle der zweikomponentigen Zusammensetzung wird die Härtung der ersten Komponente, welche das mindestens die Verbindung A und mindestens ein polymeres Thixotropiermittel B umfasst, durch eine zweite Komponente, die sogenannte Härterkomponente ausgehärtet. Die zweite Komponente enthält eine Verbindung H, die mit der Verbindung A reagiert oder eine Selbstvernetzung auslöst. Typische Beispiele für diese Verbindungen H sind beispielsweise primäre Polyamine, Polymercaptane, Polyole oder Wasser.

Im Falle der einkomponentigen Zusammensetzung härtet diese dadurch aus, dass die Verbindung A durch Einfluss von Hitze oder Luftfeuchtigkeit aushärtet. Falls Hitzehärtung erfolgt, kann in der Zusammensetzung ein blockierter oder hitzereagierender Härter H' vorhanden sein, der bei Raumtemperatur im Wesentlichen nicht mit der Verbindung A reagiert und bei erhöhter Temperatur, typischerweise bei einer Temperatur von mehr als 80°C deblockiert und eine Verbindung H freisetzt oder selber reagiert. Beispiele für einen blockierten oder hitzereagierenden Härter H' sind Dicyandiamid oder Carbonsäureanhydride für eine Verbindung A mit Epoxygruppen oder ein Säure-blockiertes Amin für eine Verbindung A mit Epoxygruppen oder Isocyanatgruppen.

Bevorzugt ist die Zusammensetzung einkomponentig. Falls die Verbindung A Alkoxysilan und/oder Isocyanatgruppen aufweist, ist die Zusammensetzung bevorzugt einkomponentig und feuchtigkeitshärtend, insbesondere aushärtend mit aus der Luft stammende Feuchtigkeit.

Die erfindungsgemässe Zusammensetzung kann zusätzlich zu der mindestens einen Verbindung A und dem mindestens einen polymeren Thixotropiermittel B weiterhin mindestens einen dem Fachmann für

Polyurethane, Silane oder Epoxide bekannten Bestandteil wie Füllstoffe, Weichmacher, Lösungsmittel, Haftvermittler, Thixotropiermittel, Stabilisatoren, insbesondere UV- oder Hitzestabilisatoren, oder Katalysatoren enthalten.

Im Falle der zweikomponentigen Zusammensetzungen können die
5 genannten Bestandteile jeweils in beiden Komponenten oder nur in einer Komponente vorhanden sein.

Als Füllstoff ist insbesondere Russ bevorzugt. Typischerweise beträgt der Anteil des Füllstoffs bezogen auf die gesamte Zusammensetzung zwischen 25 und 50 Gew.-%, insbesondere zwischen 25 und 45 Gew.-%, bevorzugt
10 zwischen 30 und 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung, insbesondere für einen Kleb- oder Dichtstoff.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die Zusammensetzung keinen Russ. Es lassen sich somit helle, sowie farbige, insbesondere weisse, Zusammensetzungen, insbesondere weisse Poly-
15 urethanklebstoffe, herstellen.

Als Haftvermittler sind insbesondere Trialkoxysilane, insbesondere Trimethoxysilane geeignet. Bevorzugt handelt es sich hierbei um Methacryloxy-, Epoxy-, Mercapto- oder um Vinylsilane, insbesondere Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan, 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan oder Vinyltriethoxysilan. Weiterhin bevorzugt handelt es sich
20 kann es sich beim Haftvermittler um Addukte zwischen primäre Aminogruppen tragenden Trialkoxysilane, insbesondere 3-Aminopropyltrimethoxysilan oder 3-(2-Aminoethylamino)-propyltrimethoxysilan, und Mercapto- oder Epoxysilanen, insbesondere 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan, 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan,
25 silan.

Als Weichmacher sind insbesondere Phtalate oder Adipate, insbesondere Dialkylphtalate, bevorzugt Diisodecylphtalat, oder Dialkyladipate, bevorzugt Dioctyladipat, geeignet.

30 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist die Zusammensetzung einen Gehalt von Lösungsmittel von weniger als 5 Gew.-%, insbesondere von weniger als 1 Gew.-%, und einen Gehalt von Weichmacher

von weniger als 5 Gew.-% auf, insbesondere von weniger als 1 Gew.-%, auf. Bevorzugt ist die Zusammensetzung frei von Lösungsmittel, insbesondere frei von Lösungsmittel und frei von Weichmacher.

Insbesondere bevorzugt ist es, dass das polymere Thixotropiermittel **B**
5 Bestandteil einer weichermacherfreien Zusammensetzung ist.

Die Zusammensetzung weist vorteilhaft weniger als 1 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0.1 Gew.-%, insbesondere 0 Gew.%, an Substanzen auf, die als VOC (Volatile Organic Compound) gelten.

10 Es gibt zwei bevorzugte Herstellungsweisen der Zusammensetzung. In der ersten Variante wird zuerst die Verbindung **A**, bei feuchtigkeitsreaktiven Verbindungen **A** unter Ausschluss von Feuchtigkeit, hergestellt. Hierzu wird das polymere Thixotropiermittel **B**, welches in einem separaten Produktionsverfahren durch Radikalspender initiiert aus dem (Meth)acrylat
15 oder den betreffenden (Meth)acrylaten polymerisiert, und gegebenenfalls weiter aufgearbeitet hergestellt wurde, vorteilhaft unter starkem Rühren, zugegeben. Dieses Thixotropiermittel liegt vor der Zugabe insbesondere als Pulver, bevorzugt als sprühgetrocknetes Pulver, oder in Form einer Lösung oder Dispersion, insbesondere in einem Adipat- oder Phtalat-Weichmacher
20 vor.

Die Zugabe des Thixotropiermittels erfolgt vorteilhaft bei einer Temperatur, wie sie üblicherweise für die Herstellung der Verbindung **A** gewählt wird, insbesondere bei 50 - 80°C.

Anschliessend werden typischerweise, falls vorhanden, die weiteren
25 Bestandteile zugemischt. Insbesondere die gegebenenfalls vorhandenen Weichmacher, Lösungsmittel, Katalysatoren oder Stabilisatoren können bereits vor der Thixotropiermittelzugabe zumindest teilweise der Verbindung **A** oder deren Ausgangsprodukt beigemischt worden sein.

In einer zweiten Variante wird das Thixotropiermittel **B** in situ
30 polymerisiert. Diese Variante der Herstellung erfolgt vorteilhaft wie folgt. In einem ersten Schritt wird die Verbindung **A**, bei feuchtigkeitsreaktiven Verbindungen **A** unter Ausschluss von Feuchtigkeit, hergestellt. Es kann von

Vorteil sein, dass die Verbindung **A** bereits zu diesem Zeitpunkt Lösungsmittel oder Weichmacher enthält. Anschliessend wird das (Meth)acrylat oder die (Meth)acrylate, entweder zusammen und nacheinander zur Verbindung **A** zugeben. Anschliessend wird typischerweise ein gegebenenfalls eingesetzter

5 Polymerisations-Katalysator zugeben und anschliessend ein Radikalspender. Es kann unter Umständen jedoch von Vorteil sein, dass der allfällige Polymerisations-Katalysator und der Radikalspender bereits vor der Zugabe des (Meth)acrylates der Verbindung **A** zugegeben worden sind. Unter Rühren erfolgt die In-situ- Homo- oder Copolymerisation des Thixotropiermittel **B** bei

10 einer Temperatur von typischerweise 80 - 95°C. Anschliessend werden typischerweise, falls vorhanden, die weiteren Bestandteile zugemischt.

Falls es sich bei der Verbindung **A** um einen feuchtigkeitsreaktive Verbindung handelt, ist in jedem Schritt bei der Herstellung der

15 Zusammensetzung darauf zu achten, dass einerseits sowohl die Edukte als auch die Bestandteile möglichst wenig Wasser enthalten und andererseits, dass jegliche Herstell- und Konfektionierschritte unter striktem Ausschluss von Feuchtigkeit und insbesondere unter Schutzgas, erfolgen.

20 Nach der Herstellung erfolgt die Abfüllung in eine für die Lagerung, Transport und Applikation adäquate Verpackung. Es handelt sich hierbei insbesondere um Kartuschen, Fässer, Hobbock, Beutel oder Unipack-Würste. In der Wahl der Verpackungsmaterialien muss darauf geachtet werden, dass die Verpackung dicht ist und genügend Schutz vor Feuchtigkeit bietet, so dass

25 die Lagerstabilität während zumindest 6 Monaten, insbesondere zumindest 9 Monaten, gewährleistet ist, ohne dass ein Aushärten oder ein wesentliches Verdicken erfolgt.

Bei der Applikation als zweikomponentige Zusammensetzung werden

30 die erste und die zweite Komponente miteinander innig gemischt, beispielsweise über eine Mischpistole oder durch einen Mischer, und unmittelbar mit der Oberfläche eines beliebigen Untergrundes zumindest

partiell kontaktiert. Durch eine Reaktion, insbesondere eine Additionsreaktion, reagiert die reaktive Zusammensetzung A mit der Verbindung H und es entsteht ein Artikel, welcher in einem kraftschlüssigen Kontakt mit der ausgehärteten Zusammensetzung steht.

5

Bei der Applikation als einkomponentige Zusammensetzung kommen die Isocyanat- und/oder Alkoxysilangruppen der Verbindung A in Kontakt mit Feuchtigkeit, worauf diese mit Wasser reagieren und vernetzen. Dadurch härtet die Zusammensetzung aus. Entweder kann das zur Aushärtung benötigte Wasser aus der Luft stammen (Luftfeuchtigkeit), oder die Zusammensetzung kann mit einer Wasser enthaltenden Komponente in Kontakt gebracht werden, zum Beispiel durch Bestreichen, beispielsweise mit einem Abglättmittel, durch Besprühen oder mittels Eintauchverfahren, oder es kann der Zusammensetzung eine Wasser enthaltende Komponente zugesetzt werden, zum Beispiel in Form einer wasserhaltigen Paste, die beispielsweise über einen Statikmischer eingemischt wird.

Die beschriebene Zusammensetzung kann als Klebstoff, Dichtstoff, Beschichtung oder Belag verwendet werden. Die bevorzugte Verwendung stellt die Verwendung als Klebstoff oder Dichtstoff dar. Als Dichtstoff werden vor allem Fugen im Bau von Bauwerken und industriellen Gütern mit der Zusammensetzung gefüllt und abgedichtet.

Als Klebstoff wird die Zusammensetzung insbesondere eingesetzt für das Verkleben von diversen Substraten, beispielsweise zum Verkleben von Bauteilen bei der Herstellung von Automobilen, Schienenfahrzeugen, Schiffen oder anderen industriellen Gütern, sowie als Beschichtung oder Belag für diverse Artikel beziehungsweise variable Untergründe. Als Beschichtungen bevorzugt sind Schutzanstriche, Versiegelungen, Schutzbeschichtungen und Primer. Unter den Belägen sind besonders Bodenbeläge als bevorzugt zu nennen. Solche Beläge werden hergestellt, indem typischerweise eine Zusammensetzung auf den Untergrund gegossen und egalisiert wird, wo sie zu einem Bodenbelag aushärtet. Beispielsweise werden solche Bodenbeläge für

Büros, Wohnbereiche, Spitäler, Schulen, Lagerhallen, Parkgaragen und andere private oder industrielle Anwendungen verwendet.

Falls es sich bei der Verbindung A um eine Epoxidgruppen tragende Verbindung handelt, welche mittels einer zweiten Härterkomponente, insbesondere mit Polyaminen, ausgehärtet wird, kann diese Zusammensetzung sehr vorteilhaft im Bau von Bauwerken, wie Gebäude, Brücken und Tunnels eingesetzt werden. Für diese Zwecke ist es erforderlich, dass die eingesetzten Klebstoffe sehr gute Haftungen auf Beton, mineralischen Untergründen und Stahl aufweisen sowie grosse Eigenfestigkeiten aufweisen.

10

Die Zusammensetzung wird mit der Oberfläche eines beliebigen Untergrundes zumindest partiell kontaktiert. Bevorzugt ist eine gleichmässige Kontaktierung in Form eines Dicht- oder Klebstoffes, einer Beschichtung oder eines Belages, und zwar in den Bereichen, welche für den Einsatz einer Verbindung in Form einer Verklebung oder Dichtung benötigen oder aber deren Untergrund abgedeckt sein soll. Es kann durchaus nötig sein, dass der Untergrund beziehungsweise der zu kontaktierende Artikel im Vorfeld des Kontaktierens einer physikalischen und / oder chemischen Vorbehandlung unterzogen werden muss, beispielsweise durch Schleifen, Sandstrahlen, Bürsten oder dergleichen, oder durch Behandeln mit Reinigern, Lösemitteln, Haftvermittlern, Haftvermittlerlösungen oder Primern, oder dem Aufbringen einer Haftbrücke oder eines Sealers. Nach dem Kontaktieren erfolgt bei feuchtigkeitsreaktiven Zusammensetzungen, wie bereits erwähnt, eine Aushärtung unter dem Einfluss von Wasser.

Schliesslich entsteht ein Artikel, welcher in einem kraftschlüssigen Kontakt mit der ausgehärteten Zusammensetzung steht.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen sind thixotrop. Dies zeigt sich unter anderem in einer verbesserten Standfestigkeit. Weiterhin weisen die erfindungsgemässen Zusammensetzungen bevorzugt einen Thixotropie-Index (TI) von mehr als 6, insbesondere von mehr als 10, bevorzugt von mehr als 20, auf, welcher sich durch das Verhältnis der

30

Viskositäten bei einer Scherrate 1s^{-1} zu Scherrate 100s^{-1} , gemessen bei einer Temperatur von 20°C , ergibt:

$$TI = \frac{\eta(1\text{s}^{-1})}{\eta(100\text{s}^{-1})} \geq 1$$

- 5 Es hat sich weiterhin gezeigt, dass sich diese Zusammensetzungen auch durch einen stark reduzierten Glanz auszeichnen. Ein allzu hoher Glanz kann bei Klebstoffen und Dichtstoffen nachteilig sein, da Kleb- und Dichtstoffe mit einem hohen Glanzwert Licht reflektieren können und daher eher auffallen. Tiefe Glanzgrade werden deshalb primär aus ästhetischen Gründen bevorzugt.
- 10 Es konnte gezeigt werden, dass die erfindungsgemässen Zusammensetzungen gegenüber den entsprechenden Zusammensetzungen ohne Thixotropiermittel einen stark reduzierten Glanz aufweisen. Deshalb kann das polymere Thixotropiermittel **B** auch als polymeres Mattierungsmittel für Kleb-, Dichtstoffe sowie Beläge eingesetzt werden.

15

- Es wurde weiterhin gefunden, dass das polymere Thixotropiermittel **B** kleine Partikel aufweist, die je nach Prozessparameter leicht unterschiedlich sind. Als besonders geeignet gezeigt haben sich Partikelgrößen von kleiner als 5 Mikrometer, insbesondere von kleiner als 0.5 Mikrometern. Zu grosse
- 20 Partikel führen zu einem Absetzen der Partikel und damit zu Lagerstabilitätsproblemen sowie zu einer Verschlechterung der Thixotropiereigenschaften.

Beispiele

Herstellung von Thixotropiermittel B enthaltenden Zusammensetzung

1.) Isocyanat-Gruppen aufweisende Zusammensetzung

Herstellung eines Polyurethanprepolymers *Prep1*

- 5 2155 g Polyol Acclaim® 4200 N (Bayer), 4310 g Polyol Caradol® MD34-02 (Shell) und 1035 g 4,4'-Methylendiphenyldiisocyanat (MDI; Desmodur® 44 MC L, Bayer) wurden nach bekanntem Verfahren bei 80 °C zu einem NCO-terminierten Prepolymeren umgesetzt. Das Reaktionsprodukt hatte einen titrimetrisch bestimmten Gehalt an freien Isocyanat-Gruppen von 2.36 Gew.-%.
- 10 *Prep1* ist ein Beispiel für eine Verbindung A3.

- Zur Herstellung einer 5 Gew.-%-igen Zusammensetzung wurden zu 470g des *Prep1* 25 g eines (Meth)acrylates B oder eines Gemisches eines (Meth)acrylates B mit einem weiteren (Meth)acrylat zugegeben, mit Stickstoff
- 15 überlagert und unter Rühren auf 90°C erhitzt. Hierzu wurde ein Gemisch, bestehend aus 1.5 g Dilauroylperoxid und 3.5 g Diisodecylphthalat zugegeben. Unter Rühren wurde die Gel-Bildung abgewartet, welche nach etwa 10 Minuten auftrat. Anschliessend wurden noch etwa 30 Minuten bei 90°C weitergerührt und auf Raumtemperatur abgekühlt.

20

Zur Herstellung einer 10 Gew.-%-igen Zusammensetzung wurden in analoger Weise von 445 g des *Prep1* und 50 g eines (Meth)acrylates B oder eines Gemisches eines (Meth)acrylates B mit einem weiteren (Meth)acrylat ausgegangen.

25

Eignung des Thixotropiermittels

- Für die Beurteilung der Eignung als Thixotropiermittels wurde die jeweilige Zusammensetzung in eine Aluminiumkartusche abgefüllt und als Dreiecksraupe auf einer liegenden Fläche appliziert und nach 7 Tagen
- 30 aufgeschnitten und das Abweichen von der Dreiecksform nach folgendem Beurteilungsschlüssel bei Gew.-% von B, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung beurteilt:

- 1 kein wesentliches Abweichen bei 5 Gew.-%
 - 2 leichtes Abweichen bei 5 Gew.-%, kein Abweichen bei 10 Gew.-%
 - 3 starkes Abweichen bei 5 Gew.-%, schwaches Abweichen bei 10 Gew.-%
 - 4 sehr starkes Abweichen bei 10 Gew.-%
- 5 Die Eignung der Zusammensetzungen **B** als Thixotropiermittel wurde die Thixotropiermittel wie folgt hergestellt:

Bezeichnung	Monomer	\bar{f}	Eignung
1	Dipentaerythritol pentaacrylat (DIPEPA)	5	2
2	Ditrimethylolpropan tetraacrylat (DITMPTTA)	4	2
3	Pentaerythritol tetraacrylat (PETA-4)	4	1
4	Trimethylolpropan trimethacrylat (TMPTMA)	3	1
5	Trimethylolpropan triacrylat (TMPTA)	3	1
6	Pentaerythritol triacrylat (PETA-3)	3	1
7	Tris(2-hydroxyethyl)isocyanurat triacrylat	3	2
8	Isobutylmethacrylat / PETA-4 (3 mol/7 mol)	3	1
9	Methylmethacrylat / PETA-4 (3 mol/7 mol)	3	1
10	Isobutylmethacrylat / PETA-4 (3 mol/4 mol)	2,7	2
11	Methylmethacrylat / PETA-4 (3 mol/4 mol)	2,7	2
Ref.1	Hexandioldiacrylat	2	3
Ref.2	Methylmethacrylat / PETA-4 (9 mol/1 mol)	1,3	4
Ref.3	Methylmethacrylat / TMPTA (9 mol/1 mol)	1,2	4
Ref.4	Isobornyl methacrylat (IBOMA)	1	4
Ref.5	Isobornyl acrylat (IBOA)	1	4
Ref.6	Methylmethacrylat (MMA)	1	4
Ref.7	2-Ethylhexylacrylat (EHA)	1	4
Ref.8	Isobutylmethacrylat	1	4
Ref.8	1,6-Hexandiol dimethacrylat (HDDMA)	2	3
Ref.9	1,6-Hexandiol diacrylat (HDDA)	2	3

Tabelle 1 Eignung als Thixotropiermittel.

Epoxidharz basierende Zusammensetzung

Es wurden 100 g Trimethylolpropantrimethacrylat (TMPTMA) in 1000g Bisphenol-A-Diglycidylether-Flüssigharz (BADGE) (Araldite ® GY 250) bei 90°C unter Rühren gelöst. Das Reaktionsgefäß wurde drei Mal evakuiert und mit Stickstoff geflutet. Die Reaktion wurde unter Stickstoff durchgeführt. Nach etwa 30 Minuten wurde 3 g Dilauroylperoxid hinzugegeben und stark gerührt. Es entstand eine hochviskose glasige Masse. Der Epoxygehalt dieser Paste, im Folgenden als *EP-Paste1* bezeichnet, betrug 4.6 eq/kg. Diese *EP-Paste1* wies einen Gehalt von 9.1 Gew. % an **B** auf.

Herstellung von Klebstoffen

1. Polyurethan-Klebstoffe

Es wurden einkomponentige feuchtigkeitshärtende Polyurethanklebstoffe der Zusammensetzung gemäss Tabelle 2 hergestellt. Hierbei wurde für einen 5 kg- Ansatz gemäss den Mengen von Tabelle 2 zuerst zu *Prep1* und Weichmacher das (Meth)acrylat zugegeben, mit Stickstoff überlagert und unter Rühren auf 90 °C erwärmt. Bei 90°C wurde das Peroxid zugegeben. Anschliessend wurde während weiteren 10 Minuten gerührt und anschliessend auf 50°C abgekühlt. Hierauf wurde das Trockenmittel sowie Russ und Kaolin eingemischt und während 15 Minuten unter Vakuum gemischt. Es entstand eine homogene, schwarze Paste. Schliesslich wurde der Katalysator zugegeben und nochmals 10 Minuten gerührt und in Aluminiumkartuschen abgefüllt.

Bezeichnung	KP-Ref.1	KP1	KP2	KP3	KP4	KP5	KP6
Prepolymer (<i>Prep1</i>)	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0
Diisodecylphthalat	24.7	24.7	24.7	24.7	24.7	24.7	24.7
TMPTMA	0.00	1.75	2.25	3.00	3.50	4.00	5.25
Dilauroylperoxid	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
Trockenmittel	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
Russ	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
Kaolin	14.6	12.9	12.4	11.6	11.1	10.6	9.35
Katalysator	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10

Tabelle 2. Polyurethan-Klebstoff-Zusammensetzungen (Angaben in Gew.-%)

2. Epoxydharzklebstoffe

2.1. 1-Komponentiger Hitzehärtender Epoxidharz-Klebstoffe

Die EP-Paste1 wurde mit Bisphenol-A-Diglycidylether, dem Epoxy-Reaktivverdünner, Dicyandiamid und den Füllstoffen in einer Blechbüchse eingewogen und bei 50°C während 1h unter Vakuum homogenisiert. Anschliessend wurde aus dem Klebstoff ein Klebstoff-Fell hergestellt und während 30 Min. bei 180°C gehärtet. Probehanteln wurden ausgestanzt und anschliessend auf die Zugfestigkeit, Bruchdehnung und E-Modul geprüft (Hanteln, Länge: 75mm, Breite: 4mm, Dicke: 2mm; Prüfungsgeschwindigkeit: 2 mm/min (DIN 53 504)) (siehe Tabelle7).

Bezeichnung	KE-Ref.1	KE1
BADGE	60.0	10.0
EP-Paste1	-	55.0
Polypropylenglycol-diglycidylether	10.0	10.0
Dicyandiamid	5.0	5.0
Wollastonite	12.0	12.0
Kreide	13.0	13.0
Total:	100.0	105.0
Gesamtkonzentration B [%]	0	4.7

Tabelle 3. Zusammensetzungen von 1 Komp.-Epoxidharzklebstoffen (alle Angaben in Gewichtsteilen)

2.2 2-Komponentige Epoxidharz-Klebstoffe

Die EP-Paste1 wurde mit Bisphenol-A-Diglycidylether, dem Reaktivverdünner, und den Füllstoffen in einer Blechbüchse eingewogen und bei 40°C während 1h unter Vakuum homogenisiert. Anschliessend wurde eine Mischung von Aminen und Beschleuniger zur Büchse zugegeben und während weiteren 5 Minuten unter Vakuum gerührt. Der Klebstoff wurde in eine Kartusche umgefüllt und sofort in eine Proben-Gussform ausgetragen.

Die Proben wurden während 7 Tagen bei Normklima gelagert, danach aus der Probenform entnommen und anschliessend im 3-Punkte Biegetest geprüft: Hanteln, Länge: 150mm, Breite: 10mm, Dicke: 10mm; Prüfgeschwindigkeit: 2 mm/min (in Anlehnung an ISO 178) (siehe Tabelle8).

5

Bezeichnung	KE-Ref.2	KE2	KE-Ref.3	KE3
Erste Komponente (Harz)				
BADGE	60.0	10.0	68.5	-
EP-Paste1	-	55.0	-	75.0
Polypropylenglycol-diglycidylether	10.0	10.0	-	-
Wollastonite	20.0	20.0	10.0	10.0
Kreide	20.0	20.0	18.0	18.0
Zweite Komponente (Härter)				
Isophorondiamin	13.0	13.0	13.4	13.4
1,3-Xylylendiamin	15.0	15.0	15.6	15.6
2,4,6 Tri(dimethylaminomethyl)phenol	5.0	5.0	5.2	5.2
Total:	143.0	148.0	130.70	137.2
Gesamtkonzentration B [%]	0	3.3	0	4.9

Tabelle 4. Zusammensetzungen von 2 Komp.-Epoxidharzklebstoffen (alle Angaben in Gewichtsteilen)

3. Alkoxysilan-Klebstoffe

Herstellung von *Prep2*:

- 10 *Prep2* ist das Umsetzungsprodukt eines Isocyanat-terminierten Prepolymer (hergestellt nach üblichem Herstellverfahren aus Acclaim®12200 (Bayer) und IPDI NCO/OH-Verhältnis von 2) mit dem Aminosilan gemäss Beispiel 5 der US 5,364,955. Diese Umsetzung erfolgt in bekannter Art und Weise. *Prep2* weist einen titrimetrisch bestimmten Gehalt an freien Isocyanat-
- 15 Gruppen von 0.00 Gew.-% auf.

Herstellung von **KS1**:

In einem handelsüblichen 1 kg Mischer wurden 270 g (100 Teile) des Alkoxysilangruppen aufweisenden Polyurethan-Prepolymers *Prep2* mit 100 g (37 Teile) Weichmacher DIDP 5 min gemischt. Zu dieser Mischung wurden 20g
5 (7 Teile) Trimethylolpropantrimethacrylat (TMPTMA, Fluka Chemie) und 2.4 g (0.9 Teile) Dilauroylperoxid (Fluka Chemie) zugegeben und die Mischung auf 90°C erhitzt. Dann wurde 30 min unter Vakuum bei 90°C gerührt, bis sich eine hochviskose, standfeste Masse gebildet hatte. Dann wurden 54 g (20 Teile) Titandioxid und 325 g (120 Teile) beschichtete Kreide während 15 min bei
10 60°C eingemischt. Anschliessend wurden 8 g (3 Teile) Diaminosilan (Silquest® A-1120), 2.7 g (1 Teil) UV-Stabilisator (Tinuvin 5060, Ciba Specialties) und 5.4 g (2.1 Teile) Vinylsilan (Silquest® A-171) zugegeben und ohne Heizung unter Vakuum 10 min eingerührt. Zum Schluss wurden noch 1.18 g (0.5 Teile) Dibutylzinndilaurat (DBTL) und 10 g (4 Teile) Weichmacher DIDP zugegeben
15 und 10 min unter Vakuum eingemischt.

In analoger Weise wurden die in Tabelle 5 angegebenen Beispiele vorgegangen. In den Beispielen **KMS1** und **KMS-Ref.1** wurde anstelle des alkoxy-silangruppen aufweisenden Polyurethan-Prepolymer *Prep2* (als ein
20 Beispiel für eine Verbindung **A2-1**) ein kommerzielles MS-Polymer (MS-S303H erhältlich bei Kaneka Corp.) (als Beispiel für eine Verbindung **A2-2**) eingesetzt. Bei den Referenz-Klebstoffen **KS-Ref.1** und **KMS-Ref.1** wurde jedoch kein TMPTMA und Peroxid eingesetzt und demzufolge entfiel auch der Schritt des Heizens auf 90°C.

Bezeichnung	KS1	KS2	KS-Ref.1	KMS1	KMS-Ref.1
Prep2	100	100	100	-	-
MS-S303H (Kaneka Corp.)	-	-	-	100	100
Diisodecylphthalat	37	37	37	39	46
TMPTMA	7	4	0	7	0
Dilauroylperoxid	0.9	0.9	0	0.9	0
Titandioxid	20	20	20	20	20
Beschichtete Kreide	120	120	120	120	120
Aminosilan(Silquest A-1120)	3	3	3	3	3
Tinuvin 5060	1	1	1	1	1
Vinyisilan (Silquest A-171)	2	2	2	2	2
Dibutylzinndilaurat	0.44	0.44	0.48	1.82	1.82
Diisodecylphthalat	4	4	19	6	6
Total	295.34	292.34	302.48	300.72	299.82
Gesamtkonzentration B [%]	2.4	1.4	0	2.3	0

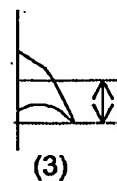
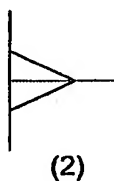
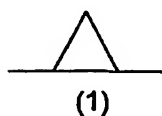
Tabelle 5. Zusammensetzungen von Alkoxysilanklebstoffen (alle Angaben in Gewichtsteilen).

Resultate

Von diesen Klebstoffen wurde die folgenden Eigenschaften bestimmt und in

5 Tabellen 6 bis 9 zusammengefasst:

- Ablaufen: Es wurde eine Dreiecksraupe (Höhe 22 mm, Basis 8 mm) auf eine Glasplatte appliziert (1). Anschliessend wurde die Platte sofort vertikal aufgestellt (2) und bei Raumtemperatur und 50% rel. Luftfeuchtigkeit ausgehärtet. Es wurde die Standfestigkeit beurteilt, in dem das Ablaufen des Klebstoffs gemessen wurde (3). Schematisch dargestellt:



- Viskosität: Die Viskosität wurde mit einem Viskosimeter (Rheomat) bestimmt (5 s^{-1} , 20°C , Platte $\varnothing = 25\text{mm}$, Spaltdicke 1mm)
- 5 - Haftung auf Glas: Die Glasoberfläche (Floatglas, kommerziell erhältlich bei Firma Rocholl, Schönbrunn, Deutschland) wurde mit Sika® Aktivator (kommerziell erhältlich bei Sika Schweiz AG) vorbehandelt. Nach einer Ablüftezeit von 30 Minuten wurde der Klebstoff appliziert und während 7 Tagen bei Raumtemperatur und 50 % rel. Luftfeuchtigkeit ausgehärtet.
10 Anschliessend wurde die Probe 7 Tage bei Raumtemperatur in Wasser gelagert, daran anschliessend 1 Tage bei 80°C im Trockenschrank gelagert und schliesslich während 7 Tagen im Kataplasma (70°C und 100% rel. Luftfeuchtigkeit) gelagert. Nach jeder Lagerung wurde die Haftung mittels 'Raupentest' geprüft. Hierbei wird am Ende knapp über
15 der Klebefläche eingeschnitten. Das eingeschnittene Ende der Raupe wird mit einer Rundzange festgehalten und vom Untergrund gezogen. Dies geschieht durch vorsichtiges Aufrollen der Raupe auf die Zangenspitze, sowie Plazieren eines Schnittes senkrecht zur Raupenziehrichtung bis auf den blanken Untergrund. Die Raupenabziehgeschwindigkeit ist so zu wählen, dass ca. alle 3 Sekunden ein Schnitt gemacht werden muss. Die Teststrecke muss mindestens 8 cm entsprechen. Beurteilt wird der nach dem Abziehen der Raupe auf dem Untergrund zurückbleibende Klebstoff (Kohäsionsbruch). Die Bewertung der Hafteigenschaften erfolgt durch Abschätzen der kohäsiven Anteils
20 der Haftfläche:
25
 - 1 = > 95 % Kohäsionsbruch
 - 2 = 75 - 95 % Kohäsionsbruch
 - 3 = 25 - 75 % Kohäsionsbruch
 - 30 4 = < 25 % Kohäsionsbruch
 - 5 = adhäsiver Bruch

- Zugscherfestigkeit: nach DIN EN 1465 (20 mm/min)
- Zugfestigkeit: nach DIN 53504 (200 mm/min)
- 5 - Bruchdehnung: nach DIN 53504 (200 mm/min)
- E-Modul: nach DIN 53504 (200 mm/min)
- Weiterreisswiderstand DIN 53515 (500mm/min)
- 10 - Thixotropie Index (TI): Das Verhältnis der Viskosität bei einer Scherrate 1s^{-1} zu Scherrate 100s^{-1} gemessen bei einer Temperatur von 20°C

$$\text{TI} = \frac{\eta(1\text{s}^{-1})}{\eta(100\text{s}^{-1})} \geq 1$$

- 15 -Auspresskraft (APK): Für die Bestimmung der Auspresskraft wurde eine mit Klebstoff gefüllte Kartusche nach Konditionierung während 12 Stunden bei 23°C geöffnet und eine Düse von 5 mm aufgeschraubt. Und mit einem Auspressgerät „Zwick 1120“ die Kraft bestimmt, um den Klebstoff mit einer Auspressgeschwindigkeit von 60 mm/min auszupressen. Der
20 -angegebene Wert ist ein Mittelwert nach 85 ml Auspressung.

Bezeichnung	KP-Ref.1	KP1	KP2	KP3	KP4	KP5	KP6
Gehalt an B [%]	0.00	1.75	2.25	3.00	3.50	4.00	5.25
Ablaufen [mm]	32	14	9	2	0.5	0	0
Viskosität [Pas]	256	1200	1750	2360	3150	3770	6180
Haftung auf Glas							
7d/RT	1	1	1	1	1	1	1
7d/Wasser	1	1	1	1	1	1	1
1d/80°C	1	1	1	1	1	1	1
7d/Kataplasma	1	1	1	1	1	1	1
Zugscherfestigkeit [MPa]	4.8	4.5	4.7	5.7	5.8	5.7	6.5
Zugfestigkeit [MPa]	7.4	7.9	8.2	8.6	8.7	9.4	9.7
Bruchdehnung [%]	370	340	330	340	330	340	320
E-Modul (0.5-1.0%)[MPa]	2.4	3.1	3.5	3.8	4.1	4.3	4.5
Thixotropie Index (TI):	5.1	15.4	22.7	23.5	25.5	31.3	N/A*
Auspresskraft [N]	29	463	500	694	827	965	1515

Tabelle 6. Eigenschaften der Polyurethan-Klebstoffe.

* Viskosität bei Scherrate $1s^{-1}$ ist nicht mehr messbar

Bezeichnung	KE-Ref.1	KE1
Gesamtkonzentration B [%]	0	4.7
Ablaufen nach 1 Woche bei Normklima [mm]	> 50	0
Ablaufen nach Aushärtung (30' 180°C) [mm]	> 50	10
Zugfestigkeit [MPa]	62.0	71.0
Bruchdehnung [%]	2.5	4.5
E-Modul (0.5-1.0%) [MPa]	3200	3175

Tabelle 7. Eigenschaften der 1-Komponenten-Epoxidharzklebstoffe.

Bezeichnung	KE-Ref.2	KE2	KE-Ref.3	KE3
Gesamtkonzentration B [%]	0	3.3	0	4.9
Ablaufen nach 1 Woche Normklima [mm]	> 50	2	> 50	0
Maximalkraft 3-Punkte-Biegung [MPa]	25.5	24.1	11.2	11.1
Anfangsmodul 3-Punkte-Biegung [MPa]	4780	4160	3710	3770

Tabelle 8. Eigenschaften der 2-Komponenten-Epoxidharzklebstoffe.

Bezeichnung	KS1	KS2	KS-Ref.1	KMS1	KMS-Ref.1
Gehalt an B [%]	2.4	1.4	0	2.3	0
Standfestigkeit	gut	gut	schlecht	gut	schlecht
Ablaufen [mm]	3	5	>50	3	>50
Zugfestigkeit [MPa]	2.9	2.4	2.2	2.5	2.0
Bruchdehnung [%]	169	195	236	467	386
Weiterreisswiderstand[N/mm]	4.5	4.3	5.5	16.7	15.4
E-Modul 0-5% [MPa]	4.8	3.8	2.0	2.0	2.0
E-Modul 0-25% [MPa]	3.5	3.0	1.7	1.4	1.2
E-Modul 0-50% [MPa]	3.0	2.5	1.4	1.2	1.0
E-Modul 0-100% [MPa]	2.3	2.0	1.3	1.0	0.8
Shore A	60	55	46	20	37

Tabelle 9. Eigenschaften der Alkoxysilan-Klebstoffe.

Die Tabellen 6 bis 9 zeigen, dass bereits kleine Mengen des polymeren Thixotropierungsmittes B dazu führen, dass die damit formulierten Zusammensetzungen standfest werden, und die damit formulierten Zusammensetzungen als Klebstoffe verwendbar sind. Insbesondere zeigt sich, dass der Zusatz des polymeren Thixotropierungsmittes B zu keiner oder keiner wesentlichen Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften führt.

Eignung als Mattierungsmittel

- Der Glanzwert wurde mittels Lichtreflexion auf einer aufgezogenen Schicht von 2 mm-Schichtdicke, welche mittels eines Holzspaltes auf eine Glasplatte plan aufgezogen wurde, gemessen. Nach Trocknen während 24
- 5 Stunden wurde der Glanzwert als Dreifachbestimmung mit einem Glanzmessgerät (Erichsen Pico Glossmaster 500-20°/60°) bei einem Glanzwinkel von 60 ° gemessen.

Bezeichnung	KP-Ref.1	KP1	KP2	KP3	KP4	KP5	KP6
Gehalt an B [Gew.-%]	0.00	1.75	2.25	3.00	3.50	4.00	5.25
Glanzwert (60°)	73.9	58.9	45.4	16.2	9.6	6.8	3.2

Tabelle 10 Verbindung B als Mattierungsmittel.

- 10 Es ist aus Tabelle 10 ersichtlich, dass die Verbindung B als Mattierungsmittel wirkt. Bereits ein kleine Konzentration dieser Substanz führt, dazu, dass die Zusammensetzung stark an ihrem Glanz verliert.

Patentansprüche

1. Zusammensetzung umfassend
mindestens eine Verbindung **A** mit mindestens zwei reaktiven Gruppen
ausgewählt aus der Gruppe umfassend Isocyanat, Epoxid, Alkoxysilan
5 und deren Mischungen,
sowie
mindestens ein polymeres Thixotropiermittel **B**, welches hergestellt wird
durch eine Homopolymerisation eines (Meth)acrylates **B1**,
oder
10 durch eine Copolymerisation eines (Meth)acrylates **B1** mit
mindestens einem weiteren (Meth)acrylat, wobei die (Meth)acrylat-
Mischung eine mittlere (Meth)acrylatfunktionalität \bar{f} von 2.5 bis 4.5
besitzt,
und wobei das (Meth)acrylat **B1** drei oder mehr (Meth)acrylatgruppen
15 aufweist.
2. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die
Verbindung **A** durch eine Reaktion eines mindestens zwei Isocyanat-
Gruppen aufweisenden Polyurethanprepolymeren **A3** mit mindestens einer
20 Verbindung **AX**, welche eine NCO-reaktive Gruppe, insbesondere primäre
oder sekundäre Aminogruppe oder SH oder OH, sowie eine oder mehrere
Epoxid- oder Alkoxysilangruppen aufweist.
3. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die
25 Verbindung **A** durch eine Reaktion eines mindestens zwei Isocyanat-
reaktiven Gruppen aufweisenden Polymeren **A3-1** mit mindestens einer
Verbindung **AY**, welche eine NCO-Gruppe, sowie eine oder mehrere
Alkoxysilangruppe aufweist.

4. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung **A** eine Verbindung **A1** ist, welche ein Diglycidylether von Bisphenol-A, Bisphenol-F, Bisphenol-A/F, eine Mischung oder ein Oligomer davon, bevorzugt Bisphenol-A-Diglycidylether, ist.
- 5
5. Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung **A** eine Verbindung **A2-1** ist, welche mindestens zwei Alkoxysilan-Gruppen aufweisendes Polyurethanprepolymer ist.
- 10
6. Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung **A** eine Verbindung **A2-2** ist, welche mindestens zwei Alkoxysilan-Gruppen aufweisender Polyether ist.
- 15
7. Zusammensetzung gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung **A2-2** durch eine Hydrosilyierungsreaktion aus mindestens zwei C=C-Doppelbindungen aufweisenden Polyether, insbesondere aus allylterminierten Polyoxyalkylenpolymeren, und einer Verbindung $\text{HSi}(\text{R}^1)_a(\text{OR}^2)_{3-a}$, wobei R^1 und R^2 unabhängig von einander ein $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkylrest, insbesondere Methyl oder Ethyl, und a den Wert 0 oder 1, insbesondere den Wert 0, darstellt.
- 20
8. Zusammensetzung gemäss Anspruch 5 oder 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Alkoxysilan-Gruppen Trimethoxysilan- oder eine Triethoxysilangruppen, insbesondere Trimethoxysilangruppen, sind.
- 25
9. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung **A** eine Verbindung **A3** ist, welche ein mindestens zwei Isocyanatgruppen aufweisendes Polyurethanprepolymer ist.
- 30

10. Zusammensetzung gemäss Anspruch 2 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Isocyanat-Gruppen aufweisende Polyurethanprepolymer **A3** oder das Isocyanat-reaktiven Gruppen aufweisende Polyurethanprepolymeren **A3-1** aus der Reaktion mindestens eines Polyols mit mindestens einem Polyisocyanats, insbesondere mit mindestens einem Diisocyanat, hergestellt wird.
11. Zusammensetzung gemäss Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyol ein Polyoxyalkylenpolyol, insbesondere ein Polyoxyalkylen-diol oder -triol, insbesondere ein Polyoxypropylen-diol oder -triol oder ein EO-endcapped Polyoxypropylen-diol oder -triol ist.
12. Zusammensetzung gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyol ein Polyoxyalkylenpolyol mit einem Ungesättigtheitsgrad <0.02 mEq/g und einem Molekulargewicht M_n von 1'000 bis 30'000 g/mol ist.
13. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das (Meth)acrylat **B1** drei, vier oder fünf (Meth)acrylatgruppen aufweist und insbesondere ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Glycerintri(meth)acrylat, Tris(2-Hydroxyethyl)-isocyanuratri(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Di-trimethylolpropanetetra(meth)acrylat, Pentaerythritoltetra(meth)acrylat, Glucosepenta(meth)acrylat, Sorbitolhexa(meth)acrylat, Dipentaerythritolhexa(meth)acrylat, sowie deren ethoxylierten oder propoxylierten Analoga, und bevorzugt Trimethylolpropantrimethacrylat ist.
14. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das polymere Thixotropiermittel **B** ein Copolymer ist, welches aus einer (Meth)acrylat-Mischung mit einer mittleren (Meth)acrylatfunktionalität \bar{f} von 2.5 bis 3.5, insbesondere zwischen 2.8 und 3.2, hergestellt wird.

15. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung zumindest Spuren des für die radikalische Polymerisation der (Meth)acrylate verwendeten organischen Radikalspenders, insbesondere ein organisches Peroxid, oder deren Reaktionsfolgeprodukte umfasst.
16. Zusammensetzung gemäss Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Peroxid eine Zersetzungstemperatur $T_{1/2}$ (1h) zwischen 100°C und 50°C aufweist.
17. Zusammensetzung gemäss Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Peroxid ein Peroxid einer Fettsäure, insbesondere Dilauroylperoxid, ist.
18. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an polymerem Thixotropiermittel B zwischen 0.1 und 10 Gew.-%, insbesondere zwischen 0.5 und 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung, beträgt.
19. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung zusätzlich mindestens einen Weichmacher umfasst.
20. Zusammensetzung gemäss Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass der Weichmacher ein Phtalat oder ein Adipat, insbesondere ein Dialkylphtalat oder Dialkyladipat, bevorzugt Diisodecylphtalat oder Dioctyladipat, ist.
21. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung zusätzlich mindestens einen Füllstoff, insbesondere Russ, umfasst.

22. Zusammensetzung gemäss Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Füllstoff zwischen 25 und 50 Gew.-%, insbesondere zwischen 25 und 45 Gew.-%, bevorzugt zwischen 30 und 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung beträgt.
- 5 23. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass das polymere Thixotropiermittel **B** der Verbindung **A** zugeben wird.
- 10 24. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass das polymere Thixotropiermittel **B** in der Verbindung **A** aus (Meth)acrylaten polymerisiert wird.
- 15 25. Verfahren gemäss Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation des Thixotropiermittels **B** bei einer Temperatur zwischen 80 und 100 °C, insbesondere zwischen 80 und 90 °C erfolgt.
- 20 26. Verfahren gemäss Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation des Thixotropiermittels **B** bei durch ein organisches Peroxid mit einer Zersetzungstemperatur $T_{1/2}$ (1h) zwischen 100°C und 50°C, insbesondere Dilauroylperoxid, erfolgt.
27. Verwendung einer Verbindung **B**, welche hergestellt wird
- 25 durch eine Homopolymerisation eines (Meth)acrylates **B1**,
oder
durch eine Copolymerisation eines (Meth)acrylates **B1** mit mindestens einem weiteren (Meth)acrylat, wobei die (Meth)acrylat-Mischung eine mittlere (Meth)acrylatfunktionalität \bar{f} von 2.5 bis 4.5, insbesondere von
- 30 2.5 bis 3.5, bevorzugt 2.8 bis 3.2, besitzt,
und wobei das (Meth)acrylat **B1** drei oder mehr (Meth)acrylatgruppen aufweist, als Thixotropiermittel.

28. Verwendung nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, dass das (Meth)acrylat B1 drei, vier oder fünf (Meth)acrylatgruppen aufweist und insbesondere ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Glycerintri(meth)acrylat, Tris(2-Hydroxyethyl)isocyanuratri(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, DI-trimethylolpropanetra(meth)acrylat, Pentaerythritoltetra(meth)acrylat, Glucosepenta(meth)acrylat, Sorbitolhexa(meth)acrylat, Dipentaerythritolhexa(meth)acrylat, sowie deren ethoxylierten oder propoxylierten Analoga, und bevorzugt Trimethylolpropantrimethacrylat ist.
29. Verwendung einer Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 22, als Klebstoff, Dichtstoff, Beschichtung oder Belag, insbesondere als Klebstoff oder Dichtstoff
30. Artikel, dadurch gekennzeichnet, dass er mit einer Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 22 in Kontakt steht.
31. Artikel, dadurch gekennzeichnet, dass er mit einer durch Feuchtigkeit erhärteten Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 22 in kraftschlüssigem Kontakt steht.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2005/050262

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09J175/04 C09J163/00 C08G18/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09J C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/48228 A (SIKA AG ; KUNITOMO TAKUYA (JP); SUGIYAMA AKIRA (JP)) 20 June 2002 (2002-06-20) page 4, line 10 - page 4, line 25 page 5, line 3 - page 5, line 22 examples 1, comp., 1 tables 1, 2 claims 1, 3	1, 13, 14
Y		1-26
A	US 6 265 517 B1 (STUART JONATHAN T) 24 July 2001 (2001-07-24) column 3, line 65 - column 4, line 22 claims 1, 6	1-31
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 April 2005

Date of mailing of the international search report

21/04/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Heidenhain, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/050262

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 533 465 A (CIBA GEIGY AG) 24 March 1993 (1993-03-24) examples 1,2 page 2, line 39 - page 2, line 47 table 4 claims 1,8	1-31
A	EP 1 152 019 A (SIKA AG) 7 November 2001 (2001-11-07) cited in the application tables 1,2 claims 1-3,10,12	1-31
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199527 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A13, AN 1995-202513 XP002288906 & JP 07 102020 A (TAKEDA CHEM IND LTD) 18 April 1995 (1995-04-18) abstract	1-31
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199524 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1995-183177 XP002288907 & JP 07 102225 A (FUJITSU LTD) 18 April 1995 (1995-04-18) abstract	1-31
Y	WO 96/33249 A (HENKEL KGAA ; ERNST WOLFGANG (DE); MAJOLO MARTIN (DE); KLEIN JOHANN (D) 24 October 1996 (1996-10-24) page 1, line 7 - page 3, line 5 page 6, line 22 - page 7, line 33 claims 6,7,9,10	1-26

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/050262

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0248228	A	20-06-2002	JP 2002179753 A	26-06-2002
			AU 1916202 A	24-06-2002
			BR 0116112 A	30-03-2004
			CA 2427947 A1	20-06-2002
			CN 1507479 A	23-06-2004
			WO 0248228 A2	20-06-2002
			EP 1343851 A2	17-09-2003
			NZ 525510 A	26-11-2004
			US 2004010076 A1	15-01-2004
US 6265517	B1	24-07-2001	NONE	
EP 0533465	A	24-03-1993	AT 146506 T	15-01-1997
			AU 651731 B2	28-07-1994
			AU 2520992 A	01-04-1993
			CA 2078603 A1	21-03-1993
			DE 69216024 D1	30-01-1997
			DE 69216024 T2	03-07-1997
			DK 533465 T3	06-01-1997
			EP 0533465 A2	24-03-1993
			ES 2097883 T3	16-04-1997
			GR 3022189 T3	31-03-1997
			HK 1004001 A1	13-11-1998
			JP 3368306 B2	20-01-2003
			JP 5222271 A	31-08-1993
			KR 228227 B1	01-11-1999
			MX 9205283 A1	01-03-1993
			NO 923640 A	22-03-1993
			US 5616633 A	01-04-1997
EP 1152019	A	07-11-2001	EP 1152019 A1	07-11-2001
			CA 2345874 A1	02-11-2001
			JP 2002012850 A	15-01-2002
			US 2002007003 A1	17-01-2002
JP 7102020	A	18-04-1995	NONE	
JP 7102225	A	18-04-1995	NONE	
WO 9633249	A	24-10-1996	AT 194162 T	15-07-2000
			CA 2218298 A1	24-10-1996
			DE 19613204 A1	17-10-1996
			DE 59605512 D1	03-08-2000
			DK 821718 T3	16-10-2000
			WO 9633249 A1	24-10-1996
			EP 0821718 A1	04-02-1998
			ES 2148757 T3	16-10-2000
			GR 3033852 T3	31-10-2000
			PT 821718 T	29-12-2000
			US 5973047 A	26-10-1999

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2005/050262

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09J175/04 C09J163/00 C08G18/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09J C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/48228 A (SIKA AG ; KUNITOMO TAKUYA (JP); SUGIYAMA AKIRA (JP)) 20 June 2002 (2002-06-20) page 4, line 10 - page 4, line 25 page 5, line 3 - page 5, line 22 examples 1, comp., 1 tables 1, 2 claims 1, 3	1, 13, 14
Y		1-26
A	US 6 265 517 B1 (STUART JONATHAN T) 24 July 2001 (2001-07-24) column 3, line 65 - column 4, line 22 claims 1, 6	1-31
	-/-	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 April 2005

Date of mailing of the international search report

21/04/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Heidenhain, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/050262

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 533 465 A (CIBA GEIGY AG) 24 March 1993 (1993-03-24) examples 1,2 page 2, line 39 - page 2, line 47 table 4 claims 1,8	1-31
A	EP 1 152 019 A (SIKA AG) 7 November 2001 (2001-11-07) cited in the application tables 1,2 claims 1-3,10,12	1-31
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199527 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A13, AN 1995-202513 XP002288906 & JP 07 102020 A (TAKEDA CHEM IND LTD) 18 April 1995 (1995-04-18) abstract	1-31
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199524 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1995-183177 XP002288907 & JP 07 102225 A (FUJITSU LTD) 18 April 1995 (1995-04-18) abstract	1-31
Y	WO 96/33249 A (HENKEL KGAA ; ERNST WOLFGANG (DE); MAJOLO MARTIN (DE); KLEIN JOHANN (D) 24 October 1996 (1996-10-24) page 1, line 7 - page 3, line 5 page 6, line 22 - page 7, line 33 claims 6,7,9,10	1-26

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/050262

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0248228	A	20-06-2002	JP 2002179753 A	26-06-2002
			AU 1916202 A	24-06-2002
			BR 0116112 A	30-03-2004
			CA 2427947 A1	20-06-2002
			CN 1507479 A	23-06-2004
			WO 0248228 A2	20-06-2002
			EP 1343851 A2	17-09-2003
			NZ 525510 A	26-11-2004
			US 2004010076 A1	15-01-2004
US 6265517	B1	24-07-2001	NONE	
EP 0533465	A	24-03-1993	AT 146506 T	15-01-1997
			AU 651731 B2	28-07-1994
			AU 2520992 A	01-04-1993
			CA 2078603 A1	21-03-1993
			DE 69216024 D1	30-01-1997
			DE 69216024 T2	03-07-1997
			DK 533465 T3	06-01-1997
			EP 0533465 A2	24-03-1993
			ES 2097883 T3	16-04-1997
			GR 3022189 T3	31-03-1997
			HK 1004001 A1	13-11-1998
			JP 3368306 B2	20-01-2003
			JP 5222271 A	31-08-1993
			KR 228227 B1	01-11-1999
			MX 9205283 A1	01-03-1993
			NO 923640 A	22-03-1993
			US 5616633 A	01-04-1997
EP 1152019	A	07-11-2001	EP 1152019 A1	07-11-2001
			CA 2345874 A1	02-11-2001
			JP 2002012850 A	15-01-2002
			US 2002007003 A1	17-01-2002
JP 7102020	A	18-04-1995	NONE	
JP 7102225	A	18-04-1995	NONE	
WO 9633249	A	24-10-1996	AT 194162 T	15-07-2000
			CA 2218298 A1	24-10-1996
			DE 19613204 A1	17-10-1996
			DE 59605512 D1	03-08-2000
			DK 821718 T3	16-10-2000
			WO 9633249 A1	24-10-1996
			EP 0821718 A1	04-02-1998
			ES 2148757 T3	16-10-2000
			GR 3033852 T3	31-10-2000
			PT 821718 T	29-12-2000
			US 5973047 A	26-10-1999